

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004 年 8 月 12 日 (12.08.2004)

PCT

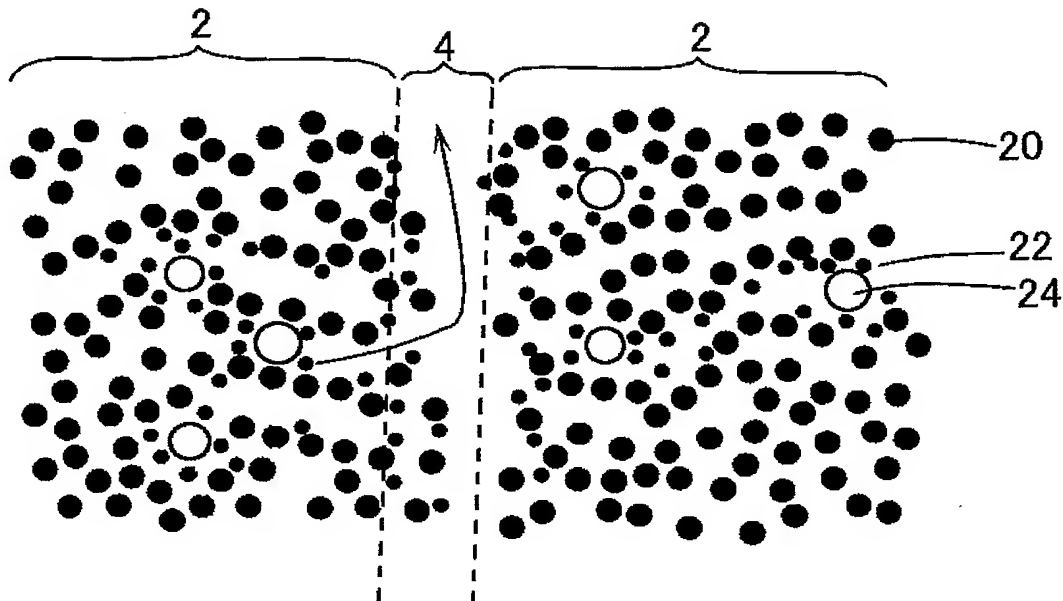
(10) 国際公開番号  
**WO 2004/067166 A1**

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: **B01J 20/20**
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/000564
- (22) 国際出願日: 2004 年 1 月 22 日 (22.01.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2003-023697 2003 年 1 月 31 日 (31.01.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立  
行政法人 科学技術振興機構 (JAPAN SCIENCE AND  
TECHNOLOGY AGENCY) [JP/JP]; 〒3320012 埼玉県  
川口市本町 4 丁目 1 番 8 号 Saitama (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 岩村 栄治 (IWA-  
MURA, Eiji) [JP/JP]; 〒2140021 神奈川県川崎市多摩
- (74) 代理人: 下田 昭 (SHIMODA, Akira); 〒1040031 東京  
都中央区京橋3-3-4京橋日英ビル4階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が  
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,  
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,  
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,  
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,  
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI,  
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,  
SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,  
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が  
可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL,  
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG,

[続葉有]

(54) Title: HYDROGEN STORAGE MATERIAL AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 水素吸蔵材料及びその製造方法



(57) Abstract: A hydrogen storage material comprising a first region mainly composed of an amorphous carbon containing at least one metal element selected among Ti, Zr, Hf and Y and a second region mainly composed of an amorphous carbon having a density lower than that of the first region is disclosed.

(57) 要約: 水素吸蔵材料は、Ti、Zr、Hf、及びYから選ばれる少なくとも1つの金属元素を含む非晶質炭素を主体とする第1の領域と、第1の領域より低密度の非晶質炭素を主体とする第2の領域とを有している。

WO 2004/067166 A1



KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

## 明 細 書

## 水素吸蔵材料及びその製造方法

## 5 技術分野

本発明は、非晶質炭素を用いた水素吸蔵材料及びその製造方法に関する。

## 背景技術

近年、クリーンなエネルギーとして、燃料電池やヒートポンプ、自然エネルギーの貯蔵等に水素を利用する技術が注目されている。そして、これらの水素利用技術においては、水素の吸蔵と放出を行うために水素吸蔵合金が従来から用いられてきている。ところが、水素吸蔵合金は重量が大きく、また、吸蔵／放出の繰り返しにより材質の劣化が生じたり、水素吸蔵量が低下するという問題（繰り返し特性の劣化）がある。

10      このようなことから、最近ではカーボンナノチューブ、グラファイトナノファイバ等の炭素系材料を用い、炭素構造中の結晶欠陥や層構造等に起因する空隙に水素を吸蔵させる技術が検討されている。特に、上記した水素の吸蔵／放出の繰り返し特性の劣化が少ないといわれる非晶質炭素材料が注目されつつある（例えば、特開 2 0 0 1 - 1 0 6 5 1 6 号公報、特開 2 0 0 2 - 2 8 4 8 3 号公報参照）。

20      しかしながら、上記した非晶質炭素材料を用いたとしても、依然として水素の吸蔵／放出の繰り返し特性の改善は不十分であるといわざるを得ない。これは、上記材料の場合、水素の貯蔵サイト（水素が保持されるサイト）と、吸着／放出サイト（貯蔵サイトからの水素の脱着に伴って水素が移動するサイト）とが同一であるため、吸蔵／放出の繰り返しによって炭素構造が破壊等されて変化すること

25      26      27      28      29      30      31      32      33      34      35      36      37      38      39      40      41      42      43      44      45      46      47      48      49      50      51      52      53      54      55      56      57      58      59      60      61      62      63      64      65      66      67      68      69      70      71      72      73      74      75      76      77      78      79      80      81      82      83      84      85      86      87      88      89      90      91      92      93      94      95      96      97      98      99      100      101      102      103      104      105      106      107      108      109      110      111      112      113      114      115      116      117      118      119      120      121      122      123      124      125      126      127      128      129      130      131      132      133      134      135      136      137      138      139      140      141      142      143      144      145      146      147      148      149      150      151      152      153      154      155      156      157      158      159      160      161      162      163      164      165      166      167      168      169      170      171      172      173      174      175      176      177      178      179      180      181      182      183      184      185      186      187      188      189      190      191      192      193      194      195      196      197      198      199      200      201      202      203      204      205      206      207      208      209      210      211      212      213      214      215      216      217      218      219      220      221      222      223      224      225      226      227      228      229      230      231      232      233      234      235      236      237      238      239      240      241      242      243      244      245      246      247      248      249      250      251      252      253      254      255      256      257      258      259      260      261      262      263      264      265      266      267      268      269      270      271      272      273      274      275      276      277      278      279      280      281      282      283      284      285      286      287      288      289      290      291      292      293      294      295      296      297      298      299      300      301      302      303      304      305      306      307      308      309      310      311      312      313      314      315      316      317      318      319      320      321      322      323      324      325      326      327      328      329      330      331      332      333      334      335      336      337      338      339      340      341      342      343      344      345      346      347      348      349      350      351      352      353      354      355      356      357      358      359      360      361      362      363      364      365      366      367      368      369      370      371      372      373      374      375      376      377      378      379      380      381      382      383      384      385      386      387      388      389      390      391      392      393      394      395      396      397      398      399      400      401      402      403      404      405      406      407      408      409      410      411      412      413      414      415      416      417      418      419      420      421      422      423      424      425      426      427      428      429      430      431      432      433      434      435      436      437      438      439      440      441      442      443      444      445      446      447      448      449      450      451      452      453      454      455      456      457      458      459      460      461      462      463      464      465      466      467      468      469      470      471      472      473      474      475      476      477      478      479      480      481      482      483      484      485      486      487      488      489      490      491      492      493      494      495      496      497      498      499      500      501      502      503      504      505      506      507      508      509      510      511      512      513      514      515      516      517      518      519      520      521      522      523      524      525      526      527      528      529      530      531      532      533      534      535      536      537      538      539      540      541      542      543      544      545      546      547      548      549      550      551      552      553      554      555      556      557      558      559      560      561      562      563      564      565      566      567      568      569      570      571      572      573      574      575      576      577      578      579      580      581      582      583      584      585      586      587      588      589      590      591      592      593      594      595      596      597      598      599      600      601      602      603      604      605      606      607      608      609      610      611      612      613      614      615      616      617      618      619      620      621      622      623      624      625      626      627      628      629      630      631      632      633      634      635      636      637      638      639      640      641      642      643      644      645      646      647      648      649      650      651      652      653      654      655      656      657      658      659      660      661      662      663      664      665      666      667      668      669      670      671      672      673      674      675      676      677      678      679      680      681      682      683      684      685      686      687      688      689      690      691      692      693      694      695      696      697      698      699      700      701      702      703      704      705      706      707      708      709      710      711      712      713      714      715      716      717      718      719      720      721      722      723      724      725      726      727      728      729      730      731      732      733      734      735      736      737      738      739      740      741      742      743      744      745      746      747      748      749      750      751      752      753      754      755      756      757      758      759      760      761      762      763      764      765      766      767      768      769      770      771      772      773      774      775      776      777      778      779      780      781      782      783      784      785      786      787      788      789      790      791      792      793      794      795      796      797      798      799      800      801      802      803      804      805      806      807      808      809      810      811      812      813      814      815      816      817      818      819      820      821      822      823      824      825      826      827      828      829      830      831      832      833      834      835      836      837      838      839      840      841      842      843      844      845      846      847      848      849      850      851      852      853      854      855      856      857      858      859      860      861      862      863      864      865      866      867      868      869      870      871      872      873      874      875      876      877      878      879      880      881      882      883      884      885      886      887      888      889      890      891      892      893      894      895      896      897      898      899      900      901      902      903      904      905      906      907      908      909      910      911      912      913      914      915      916      917      918      919      920      921      922      923      924      925      926      927      928      929      930      931      932      933      934      935      936      937      938      939      940      941      942      943      944      945      946      947      948      949      950      951      952      953      954      955      956      957      958      959      960      961      962      963      964      965      966      967      968      969      970      971      972      973      974      975      976      977      978      979      980      981      982      983      984      985      986      987      988      989      990      991      992      993      994      995      996      997      998      999      1000      1001      1002      1003      1004      1005      1006      1007      1008      1009      1010      1011      1012      1013      1014      1015      1016      1017      1018      1019      1020      1021      1022      1023      1024      1025      1026      1027      1028      1029      1030      1031      1032      1033      1034      1035      1036      1037      1038      1039      1040      1041      1042      1043      1044      1045      1046      1047      1048      1049      1050      1051      1052      1053      1054      1055      1056      1057      1058      1059      1060      1061      1062      1063      1064      1065      1066      1067      1068      1069      1070      1071      1072      1073      1074      1075      1076      1077      1078      1079      1080      1081      1082      1083      1084      1085      1086      1087      1088      1089      1090      1091      1092      1093      1094      1095      1096      1097      1098      1099      1100      1101      1102      1103      1104      1105      1106      1107      1108      1109      1110      1111      1112      1113      1114      1115      1116      1117      1118      1119      1120      1121      1122      1123      1124      1125      1126      1127      1128      1129      1130      1131      1132      1133      1134      1135      1136      1137      1138      1139      1140      1141      1142      1143      1144      1145      1146      1147      1148      1149      1150      1151      1152      1153      1154      1155      1156      1157      1158      1159      1160      1161      1162      1163      1164      1165      1166      1167      1168      1169      1170      1171      1172      1173      1174      1175      1176      1177      1178      1179      1180      1181      1182      1183      1184      1185      1186      1187      1188      1189      1190      1191      1192      1193      1194      1195      1196      1197      1198      1199      1200      1201      1202      1203      1204      1205      1206      1207      1208      1209      1210      1211      1212      1213      1214      1215      1216      1217      1218      1219      1220      1221      1222      1223      1224      1225      1226      1227      1228      1229      1230      1231      1232      1233      1234      1235      1236      1237      1238      1239      1240      1241      1242      1243      1244      1245      1246      1247      1248      1249      1250      1251      1252      1253      1254      1255      1256      1257      1258      1259      1260      1261      1262      1263      1264      1265      1266      1267      1268      1269      1270      1271      1272      1273      1274      1275      1276      1277      1278      1279      1280      1281      1282      1283      1284      1285      1286      1287      1288      1289      1290      1291      1292      1293      1294      1295      1296      1297      1298      1299      1300      1301      1302      1303      1304      1305      1306      1307      1308      1309      1310      1311      1312      1313      1314      1315      1316      1317      1318      1319      1320      1321      1322      1323      1324      1325      1326      1327      1328      1329      1330      1331      1332      1333      1334      1335      1336      1337      1338      1339      1340      1341      1342      1343      1344      1345      1346      1347      1348      1349      1350      1351      1352      1353      1354      1355      1356      1357      1358      1359      1360      1361      1362      1363      1364      1365      1366      1367      1368      1369      1370      1371      1372      1373      1374      1375      1376      1377      1378      1379      1380      1381      1382      1383      1384      1385      1386      1387      1388      1389      1390      1391      1392      1393      1394      1395      1396      1397      1398      1399      1400      1401      1402      1403      1404      1405      1406      1407      1408      1409      1410      1411      1412      1413      1414      1415      1416      1417      1418      1419      1420      1421      1422      1423      1424      1425      1426      1427      1428      1429      1430      1431      1432      1433      1434      1435      1436      1437      1438      1439      1440      1441      1442      1443      1444      1445      1446      1447      1448      1449      1450      1451      1452      1453      1454      1455      1456      1457      1458      1459      1460      1461      1462      1463      1464      1465      1466      1467      1468      1469      1470      1471      1472      1473      1474      1475      1476      1477      1478      1479      1480      1481      1482      1483      1484      1485      1486      1487      1488      1489      1490      1491      1492      1493      1494      1495      1496      1497      1498      1499      1500      1501      1502      1503      1504      1505      1506      1507      1508      1509      1510      1511      1512      1513      1514      1515      1516      1517      1518      1519      1520      1521      1522      1523      1524      1525      1526      1527      1528      1529      1530      1531      1532      1533      1534      1535      1536      1537      1538      1539      1540      1541      1542      1543      1544      1545      1546      1547      1548      1549      1550      1551      1552      1553      1554      1555      1556      1557      1558      1559      1560      1561      1562      1563      1564      1565      1566      1567      1568      1569      1570      1571      1572      1573      1574      1575      1576      1577      1578      1579      1580      1581      1582      1583      1584      1585      1586      1587      1588      1589      1590      1591      1592      1593      1594      1595      1596      1597      1598      1599      1600      1601      1602      1603      1604      1605      1606      1607      1608      1609      1610      1611      1612      1613      1614      1615      1616      1617      1618      1619      1620      1621      1622      1623      1624      1625      1626      1627      1628      1629      1630      1631      1632      1633      1634      1635      1636      1637      1638      1639      1640      1641      1642      1643      1644      1645      1646      1647      1648      1649      1650      1651      1652      1653      1654      1655      1656      1657      1658      1659      1660      1661      1662      1663      1664      1665      1666      1667      1668      1669      1670      1671      1672      1673      1674      1675      1676      1677      1678      1679      1680      1681      1682      1683      1684      1685      1686      1687      1688      1689      1690      1691      1692      1693      1694      1695      1696      1697      1698      1699      1700      1701      1702      1703      1704      1705      1706      1707      1708      1709      1710      1711      1712      1713      1714      1715      1716      1717      1718      1719      1720      1721      1722      1723      1724      1725      1726      1727      1728      1729      1730      1731      1732      1733      1734      1735      1736      1737      1738      1739      1740      1741      1742      1743      1744      1745      1746      1747      1748      1749      1750      1751      1752      1753      1754      1755      1756      1757      1758      1759      1760      1761      1762      1763      1764      1765      1766      1767      1768      1769      1770      1771      1772      1773      1774      1775      1776      1777      1778      1779      1780      1781      1782      1783      1784      1785      1786      1787      1788      1789      1790      1791      1792      1793      1794      1795      1796      1797      1798      1799      1800      1801      1802      1803      1804      1805      1806      1807      1808      1809      1810      1811      1812      1813      1814      1815      1816      1817      1818      1819      1820      1821      1822      1823      1824      1825      1826      1827      1828      182

## 発明の開示

上記した目的を達成するために、本発明の水素吸蔵材料は、T i、Z r、H f、及びYから選ばれる少なくとも1つの金属元素を含む非晶質炭素を主体とする第1の領域と、前記第1の領域より低密度の非晶質炭素を主体とする第2の領域とを有することを特徴とする。

このようにすると、水素化物を生成し易いT i、Z r、H f、及びY等の金属元素の近傍に水素が貯蔵される一方、水素の脱着に伴う水素の移動は低密度の第2の領域から優先的に行われると考えられ、水素の吸蔵放出を繰り返しても特性が劣化しない。

また、本発明の水素吸蔵材料は、T i、Z r、H f、及びYから選ばれる少なくとも1つの金属元素を含む非晶質炭素中に空隙を有していることを特徴とする

このようにすると、水素化物を生成し易いT i、Z r、H f、及びY等の金属元素の近傍に水素が貯蔵される一方、水素の脱着に伴う水素の移動は空隙を介して優先的に行われると考えられ、水素の吸蔵放出を繰り返しても特性が劣化しない。

水素吸蔵材料においては、前記金属元素の含有量は、0.02～30原子%であることが好ましい。

又、前記水素吸蔵材料は膜状をなし、前記第2の領域又は前記空隙は当該膜の厚み方向に延びていることが好ましい。

本発明の水素吸蔵材料の製造方法は、T i、Z r、H f、及びYから選ばれる少なくとも1つの金属元素を含む炭素源を用い、773K以下の温度に保持した基材表面に、前記金属元素を含む非晶質炭素を気相合成により成膜することを特徴とする。

本発明の水素吸蔵材料の製造方法は、T i、Z r、H f、及びYから選ばれる少なくとも1つの金属元素を含む炭素源を用い、プロセスガス圧を1.33322Pa以上とするスパッタリングにより、基材表面に前記金属元素を含む非晶質炭素を成膜することを特徴とする。

### 図面の簡単な説明

図 1 は、本発明の水素吸蔵材料の組織を示す断面斜視図である。

図 2 は、図 1 の部分拡大断面図である。

図 3 は、本発明の水素吸蔵材料の組織のイメージを示す図である。

5 図 4 は、本発明の水素吸蔵材料の組織のイメージを示す別の図である。

図 5 は、本発明の水素吸蔵材料の組織のイメージを示すさらに別の図である。

図 6 は、本発明の水素吸蔵材料の組織のイメージを示す他の図である。

### 発明を実施するための最良の形態

10 以下、本発明に係る水素吸蔵材料及びその製造方法の一実施の形態について説明する。

図 1 は、本発明の水素吸蔵材料の組織を模式的に示す断面斜視図である。この図において、水素吸蔵材料 10 は、カラム(column：円柱)状の第 1 の領域 2 が多数立設してなり、第 1 の領域 2 同士の間には第 2 の領域 4 が網目状に介在している。ここで、この実施形態では水素吸蔵材料 10 は膜状をなし、第 2 の領域 4 は膜の厚み方向（図 1 の上下方向）に延びている。又、この実施形態では、水素吸蔵材料 10 は気相合成によって成膜されたものとなっている。

図 2 は、図 1 の部分拡大断面図である。この図において、第 1 の領域 2 は、炭素原子 20 がランダムに結合した非晶質炭素構造の中に Ti、Zr、Hf、及び Y から選ばれる少なくとも 1 つの金属元素 24 を含んでいる。ここで、非晶質炭素とは、不定形炭素、ダイヤモンドライクカーボン、ガラス状炭素など様々な呼称が与えられているが、これらの用語は明確に区別されている訳ではない。物質的には炭素同士のネットワーク状の結合した固体であって、いわゆる結晶構造のように長距離の周期的原子配列をもたないものである。

25 金属元素 24 は、水素化物を生成し易いものであり、水素吸蔵材料 10 に侵入した水素原子 22 と例えば金属状水素化物や侵入型水素化物を生成することにより、水素吸蔵材料 10 中に水素を多量に貯蔵できるものと考えられる。金属元素は、Ti、Zr、Hf、又は Y であり、これらは単独で含有してもよく、又、2 種以上を含有してもよい。水素吸蔵材料 10 に対する上記金属元素の含有量は、

0.02～30原子%であるのが好ましい。金属元素の含有量が0.02原子%未満であると、十分に水素を貯蔵できない虞があるからであり、含有量が30原子%を超えると、金属元素と炭素原子間で炭化物あるいは炭化物状のクラスターを形成して有効な水素貯蔵サイトとして機能しなくなったり、後述する第2の領域4の形成を阻害する虞があるからである。より好ましくは、金属元素の含有量を1～15原子%とする。

一方、第2の領域4は第1の領域2より低密度の非晶質炭素からなっている。ここで、非晶質炭素とは上記第1の領域2において説明したものと同様である。第2の領域4と第1の領域2との密度の差は特に限定されないが、第2の領域4が第1の領域2より10～40%の割合で低密度であることが好ましい。第2の領域と第1の領域との密度の差が10%未満であると、第2の領域が後述する吸着／放出サイトとして機能しないと考えられ、水素の吸蔵／放出の繰り返し特性が劣化する虞があるからである。また、密度の差が40%を超えると、水素の貯蔵サイトとなる第1の領域の割合が少なくなるので、水素吸蔵量が減少する虞があるからである。

第1の領域と第2の領域との密度の差を測定する方法としては、EELS（電子エネルギー損失分光法）により、密度の高低に応じたエネルギー吸収の差を求める方法が挙げられる。

なお、水素吸蔵材料全体の密度（第1の領域と第2の領域の密度の平均値）は、金属元素の含有量によっても変化するが、金属元素を含有しない状態では例えば1.4～2.2 g/cm<sup>3</sup>程度である。又、水素吸蔵材料全体における第1の領域と第2の領域の体積の割合は、特に限定されないが、材料の厚みが1 μm程度の場合、材料の表層部分で第2の領域の体積が第1の領域の体積の20%以下程度である。

又、第1の領域2同士の間隔、つまり図2の左右方向における第2の領域4の幅は特に限定されないが、例えば1 nm～数mm程度とすることができる。なお、後述する気相合成により本発明の水素吸蔵材料を成膜した場合には、膜の厚みを厚くするほど、第2の領域の幅が大きくなる。

このように、第2の領域4が第1の領域2より低密度であるので、金属元素2

4 近傍の貯蔵サイトに貯蔵された水素 2 2 は、この貯蔵サイトから脱着して水素吸蔵材料内を移動する際、移動の容易な第 2 の領域 4 を介して移動すると考えられる。そのため、水素の貯蔵サイト（第 1 の領域 2 における金属元素 2 4 の近傍）と、吸着／放出サイト（第 2 の領域 4）とが異なり、水素の吸蔵／放出の繰り返しの  
5 返しによる炭素構造の変化が生じにくいと考えられるので、繰り返し特性が劣化しない。さらに、第 2 の領域 4 から水素原子が毛管現象によって水素吸蔵材料内に取り込まれることにより、熱的、物理的な水素の脱吸着を低温（600 K 程度）で行うことができる。

なお、上記した実施形態では、第 2 の領域 4 が第 1 の領域 2 より低密度である  
10 場合について説明したが、第 2 の領域 4 の代わりに空隙が存在する場合も本発明に含まれる。空隙が存在する場合も、第 1 の領域 2 の貯蔵サイトに貯蔵された水素は、移動の容易な空隙を介して水素吸蔵材料内を移動することにより、吸着／放出が行われると考えられるからである。空隙の幅（径）や、第 1 の領域と空隙の体積の割合は、上記した第 2 の領域の場合と同程度であるが、第 2 の領域に比  
15 べると空隙の幅や体積比は増加する傾向にある。これは、カラム間の幅が広がるに従い、炭素結合のネットワークで空隙を埋めきれずにすきまができるためと考えられる。又、第 2 の領域と空隙が併存していてもよい。

又、本発明の水素吸蔵材料として例えば後述する気相合成法により成膜し、第 2 の領域（空隙）が膜の厚み方向に延びている場合、水素原子は膜の厚み方向へ  
20 脱吸着するので、膜の両面に差圧を設けることにより水素が膜の厚み方向へ侵入し易くなり、水素吸蔵反応を促進させることができる。さらに、加圧雰囲気中で膜に水素吸蔵を行わせることによって、水素吸蔵反応を促進させることができる。又、膜状のものを用いる場合、膜を複数積層して使用することができる。

次に、本発明に係る水素吸蔵材料の製造方法の一実施形態について説明する。  
25 まず、前記図 1 に示したカラム構造は、気相合成により基板上に対象物（本発明では非晶質炭素）を成膜する際、基板上での気相からの不均一な固相形成に起因して生じることがよく知られている。つまり、一旦、基板への対象物の固相形成が不均一となって固相形成が過度な部分が生じると、以後、この部分に優先的に固相が形成されるので、カラム構造が発達する。

従って、本発明の製造方法においては、気相合成法を用いることが必須となる。そして、このカラム構造を発達させるためには、基板へ付着した対象物原子の移動度 (mobility) を小さくすればよい。つまり、対象物原子の移動度が高いと、基板上で熱的運動をしたり、物理的に基板上に固相形成された原子を跳ね飛ばすので、均一な固相形成が促進され、不均一な固相形成が生じ難くなってしま

5 からである。

そこで、本発明の製造方法においては、原子の移動度を小さくするべく、気相合成の際の基板温度を低温にするか、又は、スパッタリングを用いた場合にはそのプロセスガス圧を高くする。基板温度を低温にすれば、基板へ付着した対象物

10 原子の熱エネルギーが基板に奪われて移動度も小さくなるからであり、プロセスガス圧を高くすれば、対象物原子が基板へ到達する前にプロセスガスと衝突してエネルギーを失う割合が高くなるからである。

本発明の製造方法における気相合成は、物理的蒸着 (PVD) 法であればよく、例えば真空蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング、イオンビーム蒸着

15 等を用いることができる。又、反応性スパッタリング等、PVDの原理を用いているが一部化学的蒸着を併用した方法を適用することもできる。気相合成に用いる基材の形状、材質は特に限定されないが、例えばシリコン (Si) 基板を用いることができる。又、気相合成に用いるターゲットとしては、非晶質炭素を成膜するための炭素源に金属元素が含まれているものを用いることができる。炭素源

20 としては、例えば焼成グラファイトを用いることができ、これに金属元素のチップを載せたり嵌め込んだものを上記ターゲットとすることができる。

本発明の第1の製造方法においては、気相合成の際の基板温度を773 K以下とすることが必要である。基板温度が773 Kを超えると、上記したカラム構造が十分発達しないだけでなく、非晶質炭素が成膜できなくなるからである。基板

25 温度は、好ましくは473 K以下とし、より好ましくは常温以下とする。基板温度の下限値は特になく、基板を0～10℃ (273～283 K) 程度まで水冷したり液体窒素温度 (77 K) 程度まで冷却してもよく、要は成膜装置の性能や製造条件等に応じて適宜基板温度を決定すればよい。

又、スパッタリングを用いる本発明の第2の製造方法においては、プロセスガ



ス圧を  $1.33322 \text{ Pa}$  以上とすることが必要である。ここで、プロセスガスは、スパッタリング装置内でイオン化され、ターゲットに衝突してターゲット原子をはじき出して基板に付着させるものであり、例えば  $\text{Ar}$  が用いられる。プロセスガス圧が  $1.33322 \text{ Pa}$  未満であると、上記した基板上での不均一な固相形成が十分生じず、第2の領域の密度が高くなったり第1の領域同士の間隔が小さくなるため、第2の領域が吸着／放出サイトとして機能しにくくなり、水素の吸蔵／放出の繰り返し特性が劣化しやすくなる。プロセスガス圧は、好ましくは  $1.99983 \text{ Pa}$  以上とする。但し、プロセスガス圧が高くなり過ぎると成膜が困難となるので、例えば  $6.6661 \text{ Pa}$  程度を超えないようにするのがよい。

#### <実施例>

##### 1. 水素吸蔵材料の作製

マグネトロンスパッタリング装置を用意し、これに  $\text{Si}$  基板及びターゲットを設置した。ターゲットとしては、市販の円盤状の焼成グラファイトを炭素源とし、その表面に同心円状に  $5 \text{ mm}$  角の  $\text{Ti}$ 、 $\text{Zr}$ 、 $\text{Hf}$ 、又は  $\text{Y}$  の小片を複数個配置したものを用いた。 $\text{Si}$  基板は銅製の基台に設置され、基台を水冷することにより基板を約  $10^\circ\text{C}$  ( $283 \text{ K}$ ) に保った。プロセスガスとしては  $\text{Ar}$  を用い、ガス圧を  $1.99983 \text{ Pa}$  とし、基板上に非晶質炭素膜を  $2 \mu\text{m}$  厚まで成膜して水素吸蔵材料（試料）を作製した。 $\text{Ti}$  小片を用いた場合を実施例1とし、 $\text{Y}$  小片を用いた場合を実施例2とし、 $\text{Zr}$  小片を用いた場合を実施例3とし、 $\text{Hf}$  小片を用いた場合を実施例4とした。なお、水素吸蔵材料中における  $\text{Ti}$ （又は  $\text{Zr}$ 、 $\text{Hf}$ 、 $\text{Y}$ ）の含有量の調整は、焼成グラファイトの中心からの小片の距離を変化させることで行った。つまり、スパッタリングの際のプラズマ密度の分布は、焼成グラファイトの中心から所定距離だけ離れた位置で最も高くなるので、この位置に近い所に小片を置くほど  $\text{Ti}$ （又は  $\text{Zr}$ 、 $\text{Hf}$ 、 $\text{Y}$ ）の含有量が高くなる。

実施例1における組織写真を図3～図6に示す。ここで、図3、図5は膜面方向から見たTEM（透過型電子顕微鏡）像であり、図4は膜面に垂直な方向（膜断面）から見たTEM像である。各図において、白い部分が第2の領域を示し、黒い

部分が第1の領域を示す。TEM像は、日立製作所製電解放射型透過電子顕微鏡（型式：HF-2000）を用いて加速電圧200kVで撮影した。

又、図6は、図5と同じスケールの観察領域におけるTiの分布状態を示すEF（Energy Filter：エネルギーフィルタ）像である。図6において、白い部分がTiの存在する領域である。さらに、EELS（電子エネルギー損失分光法）により、第2の領域の密度と第1の領域の密度の割合を求めた。EF像の撮影とEELS分析は、GATAN社製装置（型式：Gatan Imaging Filter (GIF) model 678）を用いて行った。

EELS測定では、EELS全体のスペクトル強度とゼロロススペクトルの強度比を求め、さらにプラズモンロス領域における炭素の $\pi + \sigma$ ピークのシフト量（ $\sim 1$  eV程度）を求めることで、第2の領域の密度が第1の領域の密度に対して約10%低いものと見積もられた。また、EF像として、13 eVから28 eVのエネルギー領域を3 eVの幅でエネルギー分解して得られた像を評価した結果、第2の領域の密度が第1の領域の密度に対して約10～40%低いものと見積もられた。なお、図3、図4の組織写真（平面及び断面TEM写真）を画像解析した結果、実施例1において、水素吸蔵材料のうち第2の領域が占める体積割合は約7%と見積もられた。

比較として、ターゲットに焼成グラファイトのみを用い、Ti又はYを水素吸蔵材料中に含有させなかった試料を得た。これを比較例1とする。又、ターゲットに焼成グラファイトのみを用い、さらに、スパッタリングの際に基板に100 Vの直流バイアス電圧を印加することにより、カラム構造を形成させなかった試料を比較例2とする。ターゲットに焼成グラファイトのみを用い、さらに、プロセスガスとしてAr 80%とメタン20%の混合ガスを用いて、成膜時に水素を約40 at%含有させた試料を比較例3とする。水素吸蔵材料中のTi含有量を35原子%とした以外は、実施例1と同一条件で成膜した試料を比較例4とする。基板温度を600℃（873 K）とした以外は、実施例1と同一条件で成膜した試料を比較例5とする。プロセスガス圧を低圧（0.66661 Pa）とした以外は、実施例1と同一条件で成膜した試料を比較例6とする。

## 2. 初期の水素吸蔵量の測定

上記各試料を真空容器に入れ、 $0.1 \text{ Pa}$  程度まで真空引きした後、 $0.3 \text{ MPa}$  で室温の水素ガスに1時間暴露し、水素を吸蔵させた。暴露後の試料の水素吸蔵量を、ラザフォード後方散乱測定装置を用いたERDA (Elastic Recoil Detection Analysis) 法により測定した。測定は、ヘリウムイオン ( $\text{He}^+$ ) ビームを  
5  $2300 \text{ keV}$  で試料に照射し、散乱角  $30^\circ$  でのスペクトルを測定して行った。  
なお、ERDA法は、HFS (Hydrogen Forward Spectrometry: 水素前方散乱法) ともいわれる。次に、この試料を  $773 \text{ K}$  に昇温し、昇温脱離ガス分析装置 (電子科学製: EMD-WA1400) により水素の脱離開始温度を測定した。

### 3. 吸蔵／放出の繰り返し特性の測定

- 10 上記した初期の水素吸蔵量の測定後、同様にして真空引き及び水素暴露をさらに4サイクル行い、合計5サイクルの吸蔵／放出の繰り返し後の水素吸蔵量をERDA法により測定した。得られた結果を表に示す。

表

	添加元素	含有量 (重量%)	基板温度 (K)	プロセス ガス圧 (Pa)	水素の脱離 開始温度 (K)	初期の水素 吸蔵量(at%)	繰り返し後の 水素吸蔵量(at%)
実施例1	Ti	12.5	283	1.99983	600	14.0	13.0
実施例2	Y	3.0	283	1.99983	600	16.0	16.0
実施例3	Zr	8.0	283	1.99983	600	13.6	13.2
実施例4	Hf	26.0	283	1.99983	600	12.5	10.8
比較例1	—	—	283	1.99983	600	2.0	5.0
比較例2	—	—	283	1.99983	不明	0.0	0.0
比較例3	—	—	283	1.99983	850	40.0	0.0
比較例4	Ti	35.0	283	1.99983	不明	0.2	0.1
比較例5	Ti	12.5	850	1.99983	不明	0.0	0.0
比較例6	Ti	12.5	283	0.66661	650	1.2	0.7

表から明らかなように、各実施例においては、初期の水素吸蔵量が高いだけでなく、吸蔵／放出の繰り返し後の水素吸蔵量も高く（10 at %以上）、水素の吸蔵／放出の繰り返し特性の劣化を抑制することができる。又、各実施例においては、水素の脱離開始温度も600 Kと低く、水素の脱離がし易い。

- 5 一方、Ti、Zr、Hf、又はNiを含有しない比較例1の場合と、カラム構造を形成しない比較例2の場合は、いずれも初期の水素吸蔵量だけでなく、吸蔵／放出の繰り返し後の水素吸蔵量が低い値となっている。又、比較例3の場合は、成膜時に水素を膜中に含有させたが、繰り返し後の水素吸蔵量は同様に低い値となっている。このようなことから、Ti、Zr、Hf、又はNiを含有し、カラム構造を形成させた本発明の優位性が明らかである。
- 10

- 又、Tiの含有量を35原子%とした比較例4の場合は、初期の水素吸蔵量だけでなく、吸蔵／放出の繰り返し後の水素吸蔵量が低い値となっている。この比較例4では、XRD（X線回折）を行ったところ、含有しているTiが炭化物（TiC）を形成していることがわかった。成膜時の基板温度を850 Kとした比較例5の場合と、プロセスガス圧を0.6661 Paとした比較例6の場合も、やはり初期の水素吸蔵量だけでなく、吸蔵／放出の繰り返し後の水素吸蔵量が低い値となっている。
- 15

- 以上の説明で明らかなように、本発明の水素吸蔵材料は、Ti、Zr、Hf、及びYから選ばれる少なくとも1つの金属元素を含む非晶質炭素を主体とする第1の領域と、第1の領域より低密度の非晶質炭素を主体とする第2の領域とを有するので、重量当りの水素吸蔵量が大きく、水素の吸蔵放出特性に優れるとともに、水素の吸蔵放出の繰り返し特性の劣化を抑制できる。
- 20

- 又、本発明の水素吸蔵材料は、Ti、Zr、Hf、及びYから選ばれる少なくとも1つの金属元素を含む非晶質炭素中に空隙を有しているので、重量当りの水素吸蔵量が大きく、水素の吸蔵及び放出特性に優れるとともに、水素の吸蔵放出の繰り返し特性の劣化を抑制できる。
- 25

本発明の水素吸蔵材料の製造方法は、773 K以下の温度に保持した基材表面にTi、Zr、Hf、及びYから選ばれる少なくとも1つの金属元素を含む非晶質炭素を気相合成により成膜するので、重量当りの水素吸蔵量が大きく、水素の

吸蔵放出特性に優れるとともに、水素の吸蔵放出の繰り返し特性の劣化を抑制できる。

- 5 本発明の水素吸蔵材料の製造方法は、プロセスガス圧を  $1.33322 \text{ Pa}$  以上とするスパッタリングにより、Ti、Zr、Hf、及びYから選ばれる少なくとも1つの金属元素を含む非晶質炭素を成膜するので、重量当りの水素吸蔵量が大きく、水素の吸蔵放出特性に優れるとともに、水素の吸蔵放出の繰り返し特性の劣化を抑制できる。

## 請 求 の 範 囲

1. T i、Z r、H f、及びYから選ばれる少なくとも1つの金属元素を含む非  
晶質炭素を主体とする第1の領域と、前記第1の領域より低密度の非晶質炭  
5 素を主体とする第2の領域とを有することを特徴とする水素吸蔵材料。
2. T i、Z r、H f、及びYから選ばれる少なくとも1つの金属元素を含む非  
晶質炭素中に空隙を有していることを特徴とする水素吸蔵材料。
3. 前記金属元素の含有量は、0.02～30原子%であることを特徴とする請  
求の範囲第1項又は第2項に記載の水素吸蔵材料。
- 10 4. 前記水素吸蔵材料は膜状をなし、前記第2の領域又は前記空隙は当該膜の厚  
み方向に延びていることを特徴とする請求の範囲第1項ないし第3項のい  
ずれかに記載の水素吸蔵材料。
5. T i、Z r、H f、及びYから選ばれる少なくとも1つの金属元素を含む炭  
素源を用い、773 K以下の温度に保持した基材表面に、前記金属元素を含  
15 む非晶質炭素を気相合成により成膜することを特徴とする水素吸蔵材料の製  
造方法。
6. T i、Z r、H f、及びYから選ばれる少なくとも1つの金属元素を含む炭  
素源を用い、プロセスガス圧を1.33322 Pa以上とするスパッタリン  
グにより、基材表面に前記金属元素を含む非晶質炭素を成膜することを特徴  
20 とする水素吸蔵材料の製造方法。

図 1

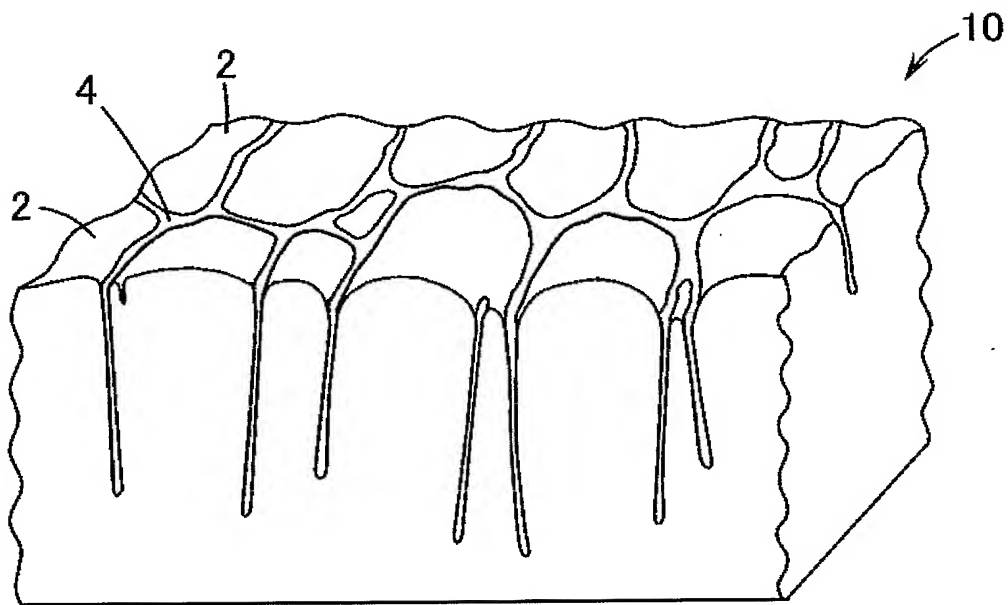
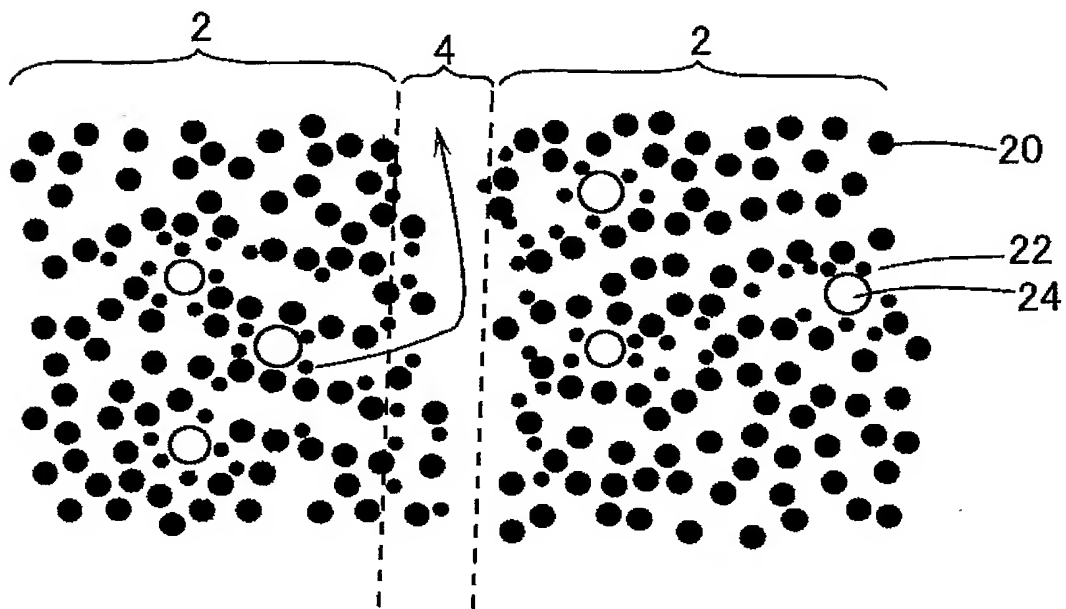


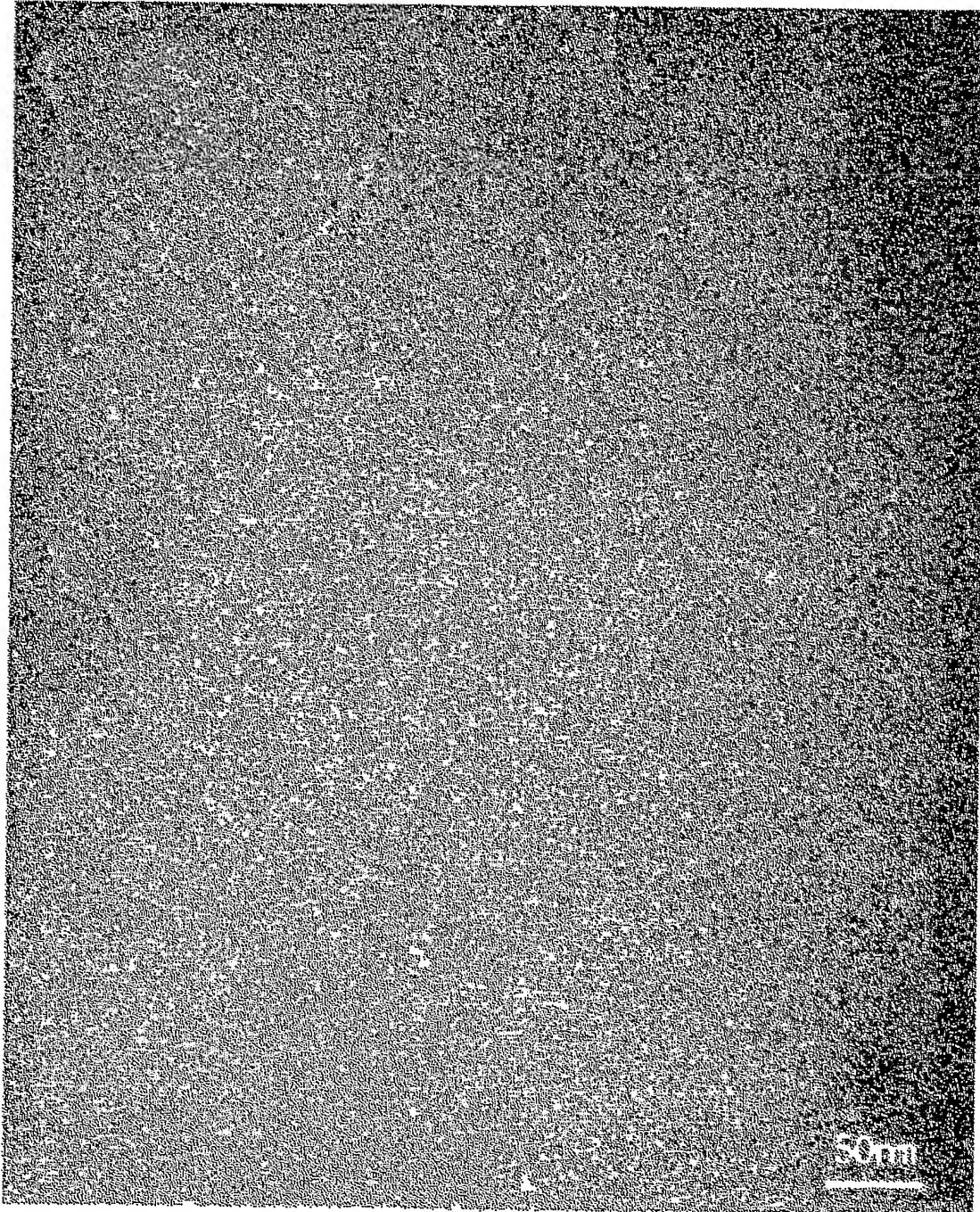
図 2





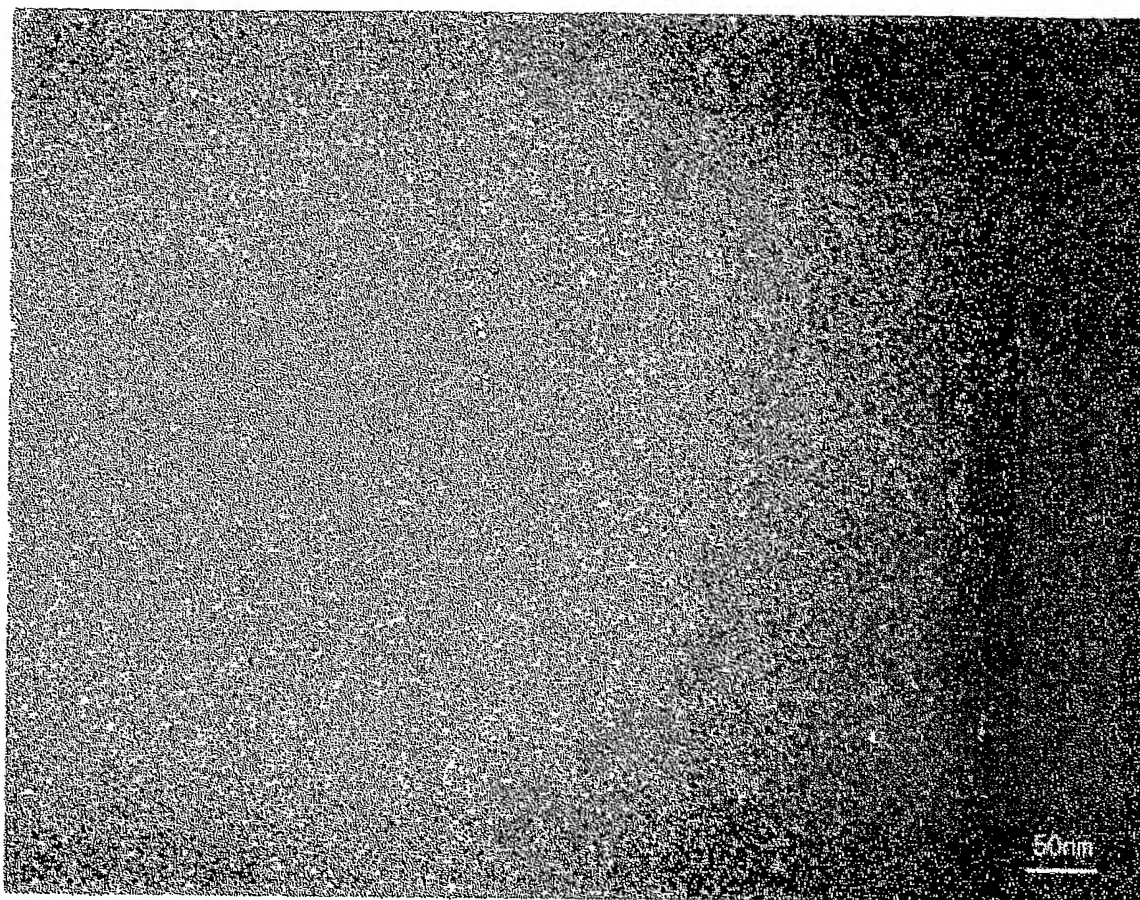
2/5

図 3



3/5

図 4



4/5

図 5

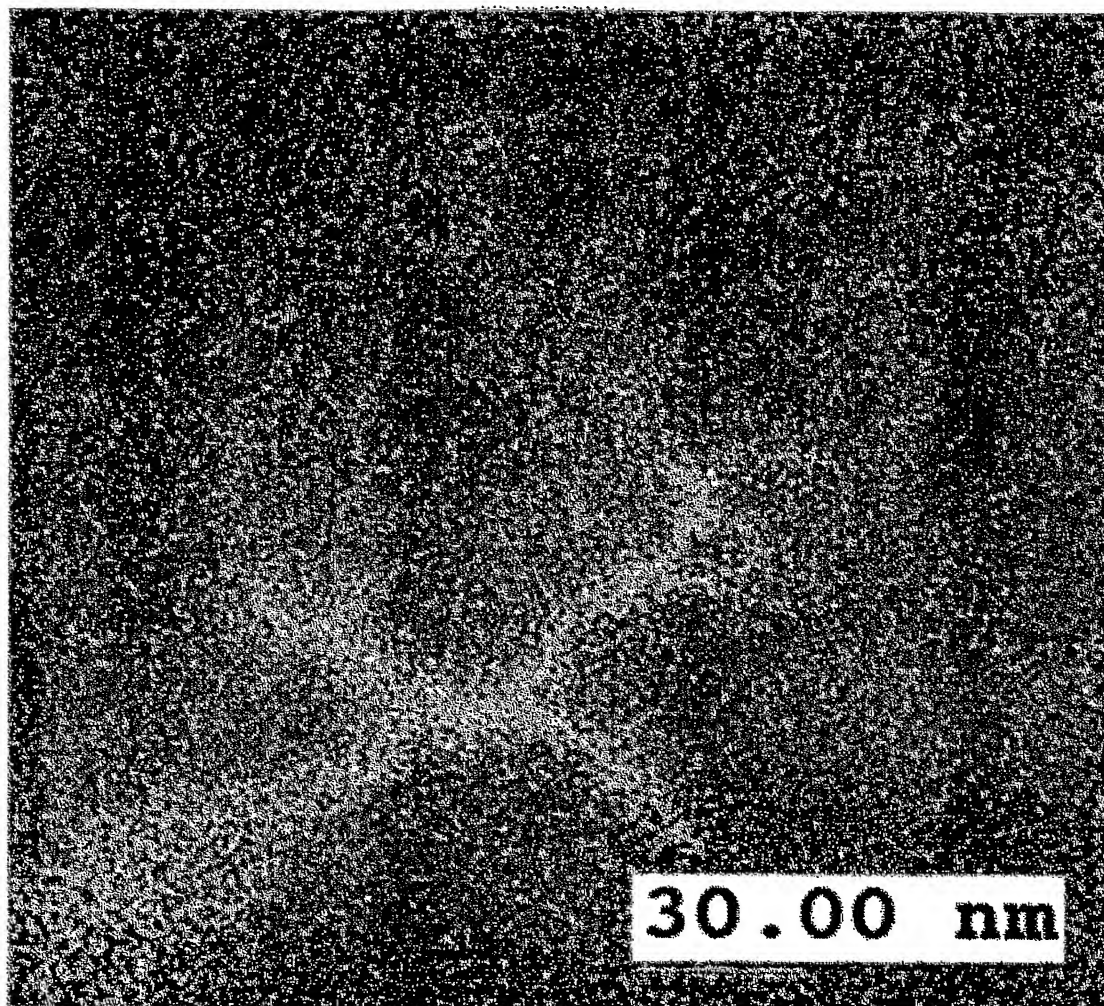
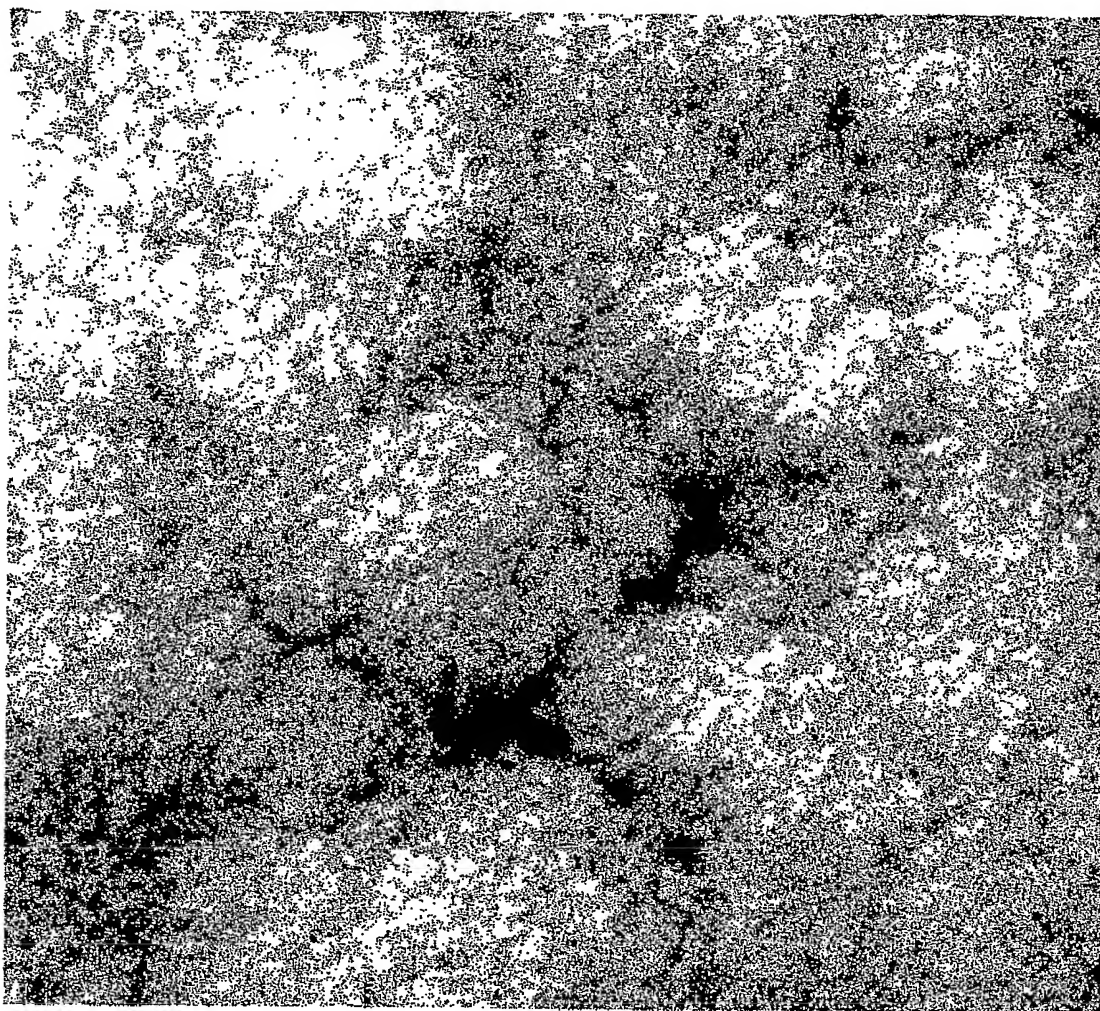




図 6



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/000564

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> B01J20/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> B01J20/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2002/0146624 A1 (GOTO et al.), 10 October, 2002 (10.10.02), Full text & JP 2002-320848 A	1-6
A	US 2002/0096048 A1 (COOPER et al.), 25 July, 2002 (25.07.02), Full text & JP 2002-228097 A & EP 1209119 A2	1-6
P, A	JP 2003-321216 A (Hitachi Powdered Metals Co., Ltd.), 11 November, 2003 (11.11.03), Claims; page 3, Par. No. [0007] to page 5, Par. No. [0014] (Family: none)	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
07 April, 2004 (07.04.04)

Date of mailing of the international search report  
27 April, 2004 (27.04.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/000564

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	JP 2003-165701 A (Toyota Central Research And Development Laboratories, Inc.), 10 June, 2003 (10.06.03), Claims; page 3, Par. No. [0015] to page 4, Par. No. [0035] (Family: none)	1-6

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> B 01 J 20/20

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> B 01 J 20/20

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996

日本国公開実用新案公報 1971-2004

日本国登録実用新案公報 1994-2004

日本国実用新案登録公報 1996-2004

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US 2002/0146624 A1 (GOTO et al), 2002. 10. 10, 全文 & JP 2002-320848 A	1-6
A	US 2002/0096048 A1 (COOPER et al), 2002. 07. 25, 全文 & JP 2002-228097 A & EP 1209119 A2	1-6
PA	JP 2003-321216 A (日立粉末冶金株式会社), 2003. 11. 11, 特許請求の範囲, 第3頁段落【0007】 -第5頁段落【0014】, (ファミリーなし)	1-6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07. 04. 2004

国際調査報告の発送日

27. 4. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

新居田 知生

4Q

8618

電話番号 03-3581-1101 内線 3466

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PA	JP 2003-165701 A (株式会社豊田中央研究所) , 2003. 06. 10, 特許請求の範囲, 第3頁段落【0015】 -第4頁段落【0035】, (ファミリーなし)	1-6